Das binäre System MgO-ZrO_2

Von der
Technischen Hochschule zu Breslau
zur
Erlangung der Würde eines Doktor-Ingenieurs
genehmigte

Dissertation

Vorgelegt von

Dipl.-Ing. Ernst Cohn
aus Breslau

Referent: Prof. Dr. phil. Dr.-Ing. Otto Ruff
Korreferent: Priv.-Doz. Dr. Fritz Ebert

Tag der mündlichen Prüfung: 23. Dezember 1932

1 9 3 3

L e o p o l d V o s s i n L e i p z i g

Erscheint auch in
Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie
Band 213 (1933), Heft 4, Seite 321

Printed in Germany

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig 152

Das System ZrO_2-MgO ist röntgenographisch nach O. Ruff und F. Ebert[1]) durch eine Mischkristallreihe mit dem Endglied $Mg_2Zr_3O_8$ gekennzeichnet. Die Kontrolle und Ergänzung der röntgenographischen Beobachtungen durch die Entwicklung eines thermischen Zustandsdiagramms mußte aus experimentellen Gründen bis auf weiteres zurückgestellt werden.

Inzwischen haben H. v. Wartenberg und H. Werth[2]) ein solches Diagramm auf Grund eigner Beobachtungen über das Schmelzen bekanntgegeben; es zeigt eine Verbindung $MgZrO_3$. Die Forscher lassen offen, ob diese mit dem erwähnten gesättigten Mischkristall $Mg_2Zr_3O_8$ zu identifizieren ist.

Um dieser Unsicherheit willen haben auch wir das Zustandsdiagramm entwickelt. Es zeigt — ganz anders als das v. Wartenberg'sche Diagramm — die Mischkristallreihe mit dem Endglied $Mg_2Zr_3O_8$, aber kein Maximum der Liquidusgrenzlinie, und damit auch kein Anzeichen für die Bildung der Verbindung $MgZrO_3$ bzw. $Mg_2Zr_3O_8$.

Bei unserer Arbeit haben unter anderem auch Rückstandsanalysen Verwendung gefunden. Durch röntgenographische Beobachtungen ergänzt, ermöglichten sie eine eindeutige Beurteilung des Sachverhaltes. Da eine ähnliche Behandlung von Rückstandsanalysen auch in anderen Fällen möglich sein wird, wird diese im folgenden etwas ausführlicher beschrieben.

---

[1]) O. Ruff u. F. Ebert, Z. anorg. u. allg. Chem. **180** (1929), 19.

[2]) H. v. Wartenberg u. H. Werth, Z. anorg. u. allg. Chem. **190** (1930), 178; H. v. Wartenberg u. E. Prophet, Z. anorg. u. allg. Chem. **208** (1932), 368.

I. Röntgenographischer Teil

a) Untersuchung der Reaktion in fester Phase

Die Proben wurden hergestellt in den Mischungsverhältnissen $MgO : ZrO_2 = 10 : 90$, $20 : 80$, $30 : 70$, $35 : 65$, $40 : 60$, $45 : 55$, $50 : 50$, $55 : 45$, $60 : 40$, $70 : 30$, $80 : 20$ und $90 : 10$ Molprozenten.

In einem Wolfram-Zirkonoxydofen nach FEHSE[1]) wurden diese Proben folgendermaßen gesintert:

Je 4 Stunden lang bei 1450°, 3 Stunden lang bei 1500°, 2 Stunden lang bei 1600°, 1 Stunde lang bei 1700° und $^1/_2$ Stunde lang bei 1750° C. In der Fig. 1 ist zu erkennen, welche Kristallarten der erkalteten Proben (monoklines ZrO_2 ●, kubischer Mischkristall ○, kubisches MgO ⊕) im Röntgenogramm nach DEBYE-SCHERRER gefunden wurden. In Übereinstimmung mit den von uns seinerzeit mitgeteilten Ergebnissen war keine Andeutung für ein neues Gitter zu finden, dessen Zusammensetzung uns nicht bereits bekannt gewesen wäre. Die Größe der Kreise in der Fig. 1 soll gleichzeitig das Mengenverhältnis der einzelnen Kristallarten untereinander ausdrücken.

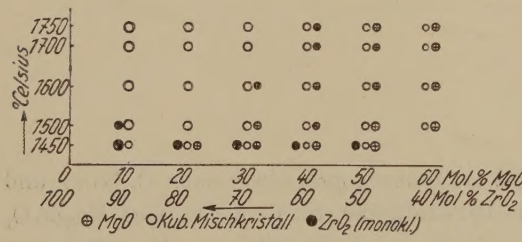

Fig. 1. Übersichtsfeld über die im Röntgenogramm aufgetretenen Kristallarten

b) Untersuchung der mit einem Azetylensauerstoffbrenner geschmolzenen und dann erkalteten Proben

In den Röntgenogrammen der erkalteten Proben trat nur der kubische Mischkristall und von 35 (Mol-)% MgO ab freies MgO in steigendem Maße auf. Auch hier sind keine Anzeichen vorhanden für die v. WARTENBERG'sche Verbindung $MgZrO_3$, die erwartungsgemäß ein Gitter vom Typus des Perowskits hätte zeigen müssen. Es sei gleich hier darauf hingewiesen, daß infolge der großen Unterschiede in den Ordnungszahlen von Mg und Zr ein verhältnismäßig großer Anteil von freiem MgO im Röntgenogramm nicht sichtbar sein kann. Durch besondere Versuche konnte die Sichtbarkeitsschwelle für einen Anteil von 14 Molen MgO in 86 Molen ZrO_2 ermittelt werden.

---

[1]) W. FEHSE, Elektrische Öfen mit Heizkörpern aus Wolfram, Verlag Vieweg, Braunschweig, 1928.

c) Untersuchung bei erhöhter Temperatur

Mit einer Spezialheizkamera wurden die Proben 40 MgO + 60 ZrO_2 und 50 MgO + 50 ZrO_2 bei 2000° C untersucht, also in einem Gebiet, in dem eine Reaktion in fester Phase unbedingt hätte eintreten müssen. Der Befund war der gleiche wie bei den entsprechenden Aufnahmen der erkalteten Proben derselben Zusammensetzung (vgl. a und b).

II. Chemisch-analytischer Teil

In allen Proben der röntgenographischen Untersuchung wurde der Gehalt an in n/10-H_2SO_4 löslichem (a) und unlöslichem (b) MgO und (c) ZrO_2 bestimmt; von dem ungelösten MgO wurde angenommen, daß es im Mischkristall eingebaut ist.

Der Gang der Analyse war folgender:

Eine genau eingewogene Menge (etwa 0,1300 g) der im Achatmörser fein gepulverten und gesiebten Substanz wurde auf dem Wasserbade ungefähr 15 Stunden lang mit n/10-H_2SO_4 behandelt. Unter diesen Bedingungen löst sich freies MgO restlos, während der gebildete Mischkristall nur zu einem Bruchteil (vgl. oben; Fig. 5 und S. 327) gelöst wird, und ZrO_2 praktisch ungelöst bleibt. Nach dem Filtrieren wurde das freie Magnesiumoxyd direkt durch Titration mit n/10-NaOH bestimmt.

Der Filterrückstand wurde verascht und im Platintiegel mit Bisulfat aufgeschlossen. Bei diesen Aufschlüssen war darauf zu achten, daß das Bisulfat vor dem Einbringen der Substanz gut entwässert war, und der Platintiegel nur langsam bis höchstens zur dunklen Rotglut erhitzt wurde. Bei Innehaltung dieser Angaben gelang es stets, die Substanz quantitativ in Lösung zu bringen. Der erkaltete Aufschluß wurde in 2%iger Schwefelsäure gelöst, das durch den Bisulfataufschluß in Lösung gegangene Platin des Tiegels in der Hitze mit H_2S gefällt und abfiltriert. Das Filtrat wurde zur Verringerung seines Volumens eingedampft, und eventuell ausgeschiedener Schwefel entfernt. Nach Zugabe von NH_4Cl wurde nun das Zirkon mit Ammoniak unter den gleichen Bedingungen wie Al als $Zr(OH)_4$ gefällt, geglüht und als ZrO_2 gewogen. Im Filtrat wurde nach dem Eindampfen Mg in üblicher Weise als $MgNH_4PO_4$ gefällt, und nach dem Glühen als $Mg_2P_2O_7$ zur Wägung gebracht.

Bei dieser Bestimmung des im Gitter eingebauten MgO ist jedoch von vornherein zu erwähnen, daß die Fehlergrenze infolge der äußerst geringen Substanzmengen — es handelte sich fast ausnahmslos um weniger als 20 mg — verhältnismäßig groß sein dürfte (etwa 2% Mol).

Die nach dieser Methode durchgeführten Analysen geben einen bedeutend besseren Einblick in die eingetretenen Umsetzungen, als die analytischen Angaben v. Wartenberg's und Werth's, die nur ZrO_2 direkt bestimmt hatten, und das Gesamtmagnesiumoxyd einfach durch Differenzbestimmung auf 100% angaben. Danach war es ihnen überhaupt nicht möglich, über den Einbau von MgO in das Gitter des ZrO_2 (monoklin) Angaben zu machen.

In den folgenden Tabellen 1 und 2 ist zunächst nicht berücksichtigt, daß die n/10-Schwefelsäure auch aus der Oberfläche des

Mischkristalls das MgO in merklicher Menge herauslösen kann. Wie dieser Menge Rechnung getragen werden kann, wird im Kapitel IV gezeigt.

Tabelle 1

Analysenresultate (Mol-%) der Sinterversuche
(Mittelwerte aus je 2 Bestimmungen)

Zeit Temperatur		MgO : ZrO_2					
		10 : 90	20 : 80	30 : 70	40 : 60	50 : 50	60 : 40
4 Stunden 1450°	a	6,06	18,37	27,89	38,12	47,00	—
	b	3,62	1,51	2,27	2,04	3,01	—
	c	90,32	80,12	69,84	59,84	49,99	—
3 Stunden 1500°	a	6,00	10,95	19,24	30,67	44,30	54,70
	b	3,89	9,35	10,53	9,20	5,86	5,24
	c	90,11	79,70	70,23	60,13	49,84	40,06
2 Stunden 1600°	a	7,02	10,09	16,98	30,72	42,51	53,23
	b	3,46	10,78	13,02	9,29	7,82	6,86
	c	89,52	79,23	70,00	59,99	49,67	39,91
1 Stunde 1700°	a	6,19	10,77	14,58	28,39	39,77	52,30
	b	4,36	9,85	15,52	12,11	10,09	7,72
	c	89,45	79,38	69,90	59,50	50,14	39,98
½ Stunde 1750°	a	4,00	6,87	12,87	26,16	37,03	49,96
	b	6,80	13,48	17,24	13,51	12,33	9,67
	c	89,20	79,65	69,89	60,33	50,64	40,37

Anmerkung: a) MgO, in Schwefelsäure löslich; b) MgO, in Schwefelsäure unlöslich; c) ZrO_2.

Maximale Fehlergrenzen: in Gew.-% bei MgO $\pm$ 0,20%
bei ZrO_2 $\pm$ 0,25%.

Bei den Gesamtgewichtsprozenten gef.: min. 99,21%, max. 100,69%. Da im folgenden nur die Molprozentzahlen benötigt werden, haben wir von einer Wiedergabe der Gewichtsprozentzahlen abgesehen.

Tabelle 2

Analysenresultate (Mol-%) der Schmelzversuche.
(Schmelzdauer 1—2 Sekunden)

Mol-% MgO : ZrO_2	a) MgO	b) MgO	c) ZrO_2	Mol-% MgO : ZrO_2	a) MgO	b) MgO	c) ZrO_2
10 : 90	0,20	9,59	90,21	50 : 50	36,53	13,34	50,13
20 : 80	0,93	18,54	80,53	55 : 45	43,44	11,47	49,09
30 : 70	7,99	21,22	70,79	60 : 40	51,08	8,94	39,98
35 : 65	18,73	16,33	64,94	70 : 30	60,60	8,63	30,77
40 : 60	23,93	15,39	60,68	80 : 20	(65,97)?	(13,94)?	20,09
45 : 55	33,49	11,92	54,59				

III. Das Schmelzdiagramm

Nach dem Verfahren, wie es von O. Ruff, F. Ebert und E. Stephan[1]) beschrieben worden ist, erhielten wir die nachfolgenden

[1]) O. Ruff, F. Ebert u. E. Stephan, Z. anorg. u. allg. Chem. **180** (1929), 215ff.

Werte für das beginnende Schmelzen. Nachdem im Pyrometer erste Anzeichen für das beginnende Schmelzen beobachtet worden waren, wurde sofort der Brenner entfernt und die Probe erkalten gelassen.

Tabelle 3

Ermittelung der Temperaturen beginnenden Schmelzens

Mol-% $MgO : ZrO_2$	Mittelwert in °C	Zahl der Messungen	Bemerkungen
10 : 90	2547	3	Kuppe glasig
20 : 80	2448	5	Trübe geschmolzen
30 : 70	2390	4	Stab stark gesintert
35 : 65	2346	4	„ „ „
40 : 60	2305	3	„ „ „
45 : 55	2193	4	„ „ „
50 : 50	2150	3	„ „ „
55 : 45	2190	3	„ „ „
60 : 40	2240	3	„ „ „
70 : 30	2314	4	„ „ „
80 : 20	2447	4	„ „ „
90 : 10	~2552	1	Es gelang nicht, eine reguläre Schmelzkuppe zu erhalten

Die nach Tabelle 3 gezeichnete Liquiduslinie (Fig. 2) hat, im Gegensatz zu derjenigen v. Wartenberg's (Fig. 3), kein Maximum, das auf eine Verbindung schließen lassen würde, sondern, wie es nach dem röntgenographischen Befund zu erwarten war, ein Minimum. Wir haben in dem Gebiet, in dem v. Wartenberg zwei tiefliegende Eutektika (bei 1530 bzw. 1580° C) zeichnet, durch die Sinterversuche bis 1750° C kein Anzeichen für ein nach v. Wartenberg zu erwartendes Schmelzen festgestellt.

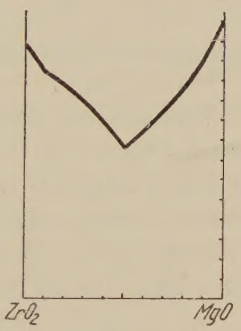

Fig. 2. Schmelzkurve nach Ebert

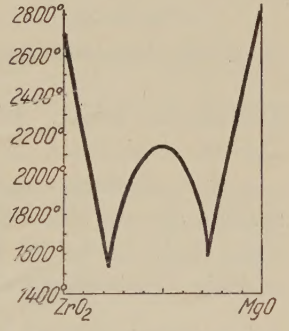

Fig. 3. Schmelzkurve nach v. Wartenberg

Die Schmelztemperatur der von v. Wartenberg angenommenen Verbindung stimmt genau mit derjenigen des von uns festgestellten Eutektikums überein. Daß v. Wartenberg für die übrigen Proben niedrigere Temperaturen gefunden hat, muß in dessen Versuchsanordnung begründet sein. v. Wartenberg beobachtet nicht beginnendes Schmelzen, sondern das Umbiegen kleiner Häkchen.

IV. Das Zustandsdiagramm

Die Analysenresultate des Kapitels II gestatten, die Grenzen des kubischen Mischkristalls in folgender Weise festzulegen:

Die Grundlage hierzu bietet die Konstruktion der Fig. 4. Im Gegensatz zur üblichen Darstellungsweise werden die Anteile an ZrO_2 und MgO in einem Koordinatensystem, bestehend aus zwei rechtwinkligen Dreiecken A und B, die sich zu 100% ergänzen, derart eingetragen, daß das säurelösliche freie MgO (a) von der Abszissenachse her zusammen mit dem säureunlöslichen MgO (b), entsprechend dem Gesamtbetrage an MgO, bis zu der beiden Dreiecken gemeinsamen Hypotenuse reicht. Die Verlängerung dieser Geraden durch das Dreieck A hindurch entspricht dann dem Prozentgehalt an ZrO_2.

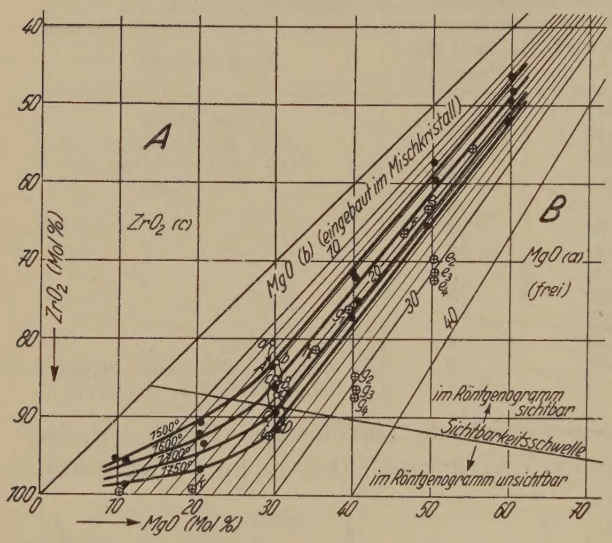

Fig. 4. Ermittlung der Grenzen des kubischen Mischkristalls

Nun überlagert man dem Dreieck B ein zweites Koordinatensystem, das aus einem Strahlenbüschel, mit dem Ursprungspunkt am einen Ende der beiden Dreiecken gemeinsamen Hypotenuse, besteht und die Abszissenachse schneidet. Die einzelnen Strahlen sind somit der geometrische Ort für die Funktion $\frac{m\,\%\ \mathrm{MgO\ (b)}}{n\,\%\ \mathrm{ZrO_2\ (c)}} = \mathrm{const}$, entsprechend den auf der Abszissenachse aufgetragenen Werten für MgO. Aus Platzmangel sind die beiden Dreiecke A und B nicht vollständig gezeichnet, so daß der Ursprungspunkt des Strahlenbündels außerhalb der Figur liegt. Durch die Kombination der beiden Koordinatensysteme ist es also möglich, die bei einer bestimmten Sinterreihe in der Analyse gefundenen Werte für MgO (b) auf gleiche Mengen ZrO_2 (c) zu beziehen. Stellt es sich nun heraus, daß die Werte für MgO (b) einer Sinterreihe von einem bestimmten Betrage ab auf einem Strahl des zweiten Koordinatensystems liegen, so ist damit

festgestellt, daß ein Gleichgewicht zwischen MgO (b) und ZrO_2 (c) sich eingestellt hat, mit anderen Worten, daß für die betreffende Sintertemperatur die Sättigungsgrenze des Mischkristalls gefunden ist. Dadurch, daß es nun noch weiterhin möglich ist, die Sichtbarkeitsschwelle für freies MgO (a) im Röntgenogramm entsprechend 14% MgO (a) + 86% ZrO_2 (c), in beide Koordinatensysteme gleichfalls maßstäblich einzuzeichnen, gestattet die Fig. 4 zu entscheiden, ob der in der Analyse gefundene Wert für MgO (b) richtig ist, oder noch einer Korrektur bedarf.

Es stellte sich heraus, wie nachstehend gezeigt wird, daß alle Werte für MgO (b) zu niedrig und dementsprechend für MgO (a) zu hoch sind. Eine geringe Drehung der Sättigungskurven um den Ursprungspunkt des Büschels stellt jedoch die geforderte Übereinstimmung mit dem röntgenographischen Befund her. Der Drehungsbetrag gestattet dann die Eindringungstiefe der Säure in den Mischkristall bei der röntgenographisch ermittelten Korngröße von $\sim 0{,}1\ \mu$ mit hinreichender Genauigkeit abzuschätzen.

Zur Erläuterung des Vorangegangenen sei folgendes Beispiel zahlenmäßig belegt:

Bei den Proben der Zusammensetzung 30 (Mol-)% MgO + 70% ZrO_2 zeigt die Fig. 1, daß im Röntgenogramm die Anwesenheit von freiem MgO (a) bei den Versuchsreihen für 1700 und 1750° C nicht mehr zu erkennen war, während bei den Versuchsreihen bei niederer Temperatur freies MgO (a) auftrat. Entsprechend einem Anteil von 70% ZrO_2 liegt der Sichtbarkeitsschwellenwert für freies MgO (a) bei 11,4%. $\left(\frac{86}{14} = \frac{70}{x};\ x = 11{,}4\,.\right)$

Nach dem Analysenbefund (vgl. Tabelle 1) war der Anteil an gebundenem (b) bzw. freiem (a) MgO wie folgt festgestellt:

bei 1500°: 10,5% MgO (b); 19,2% MgO (a)
„ 1600°: 13,0% MgO (b); 17,0% MgO (a)
„ 1700°: 15,5% MgO (b); 14,6% MgO (a)
„ 1750°: 17,2% MgO (b); 12,9% MgO (a)

Im Röntgenogramm hätte also bei einem Schwellenwert von 11,4% freies MgO (a) stets auftreten müssen. Da aber bei 1700 und 1750° kein freies MgO (a) beobachtet worden ist, kann auch der Anteil an freiem MgO (a) nicht höher als 11,4% sein. Der durch die Analyse festgestellte höhere Wert muß daher durch den Angriff der Säure auf das in der Oberfläche des Mischkristalls eingebaute MgO (b) bedingt sein. Bei Benutzung der Fig. 4 findet man durch Probieren, daß der Anteil an gebundenem MgO (b) um 25% vergrößert werden muß. Dadurch verschieben sich die Zahlenwerte folgendermaßen:

1500°: 10,5% ⟶ 13,1% MgO (b); 16,6% MgO (a)
1600°: 13,0% ⟶ 16,3% MgO (b); 13,7% MgO (a)
1700°: 15,5% ⟶ 19,4% MgO (b); 10,7% MgO (a)
1750°: 17,2% ⟶ 21,5% MgO (b); 8,6% MgO (a)

und bringen die gewünschte Übereinstimmung mit dem röntgenographischen Befund. Sämtliche in der Fig. 4 eingezeichneten Analysenwerte für gebundenes MgO (b) sind bereits um diesen Betrag erhöht worden, da für alle Proben der Sinterreihen die gleiche Einwirkungszeit der Säure (15 Stunden) und die gleiche Korngröße ($\sim 0{,}1\ \mu$) anzusetzen ist. Der verbleibende maximale Fehler läßt sich auf etwa 1% abschätzen und wird daher für die Gesamtbeurteilung belanglos.

Aus diesen Zahlen läßt sich die Eindringungstiefe der Säure zu 35 Å oder 7 Elementarkörperschichten berechnen.

In der Fig. 5, dem Zustandsdiagramm, sind daher zwei Punktreihen (*a*, *b*, *c*, *d* bzw. *A*, *B*, *C* und *D*) eingezeichnet, aus denen die Größe der Korrektur des Sättigungswertes ersichtlich ist.

Auch die aus den Schmelzkuppen erhaltenen Analysenresultate (vgl. Tabelle 2) bedürfen einer Korrektur. Es stellte sich heraus, daß bei den ersten Schmelzversuchen von 1—2 Sekunden Schmelzdauer noch keine Sättigungswerte zu erhalten waren. Erst nach längerem Schmelzen (mindestens 30 Sekunden) kommt man den tatsächlichen Sättigungswerten nahe (vgl. Tabelle 4).

Tabelle 4

Analysenresultate der Schmelzversuche mit verschiedener Schmelzzeit

Zeit in Sek.		$MgO : ZrO_2$	
		40 : 60	50 : 50
10	a	15,07	30,14
	b	25,18	20,15
	c	59,75	49,71
20	a	13,53	28,54
	b	26,84	21,77
	c	59,63	49,69
30	a	12,66	27,58
	b	27,46	22,88
	c	59,88	49,54

Anm. bezüglich a) b) c) vgl. Tabelle 1.

Da die Korngröße bei diesen Proben gegenüber denjenigen bis 1750°C gesinterten durch das Schmelzen mit dem Acetylenbrenner stark zugenommen hat (nach dem Röntgenogramm $\sim 3\ \mu$ gegenüber $\sim 0{,}1\ \mu$), erübrigt es sich, in den Figg. 4 und 5 die Werte der Tabelle 4 zu korrigieren. Bei gleicher Eindringungstiefe der Säure von 35 Å beträgt hier der Unterschied noch nicht einmal 0,5% vom Gesamt-MgO.

Aus der Tabelle 4 ist ersichtlich, daß mit zunehmender Schmelzdauer der Einbau von MgO (b) tatsächlich zunimmt. Die so erhaltenen Sättigungswerte für gebundenes MgO (b) vervollständigen nun einwandfrei die Festlegung der Grenzen des kubischen Mischkristalls. Durch entsprechende Beschriftung sind die korrespondierenden Punkte der Fig. 4 leicht in der Fig. 5 wiederzuerkennen.

Die von uns in unserer ersten Arbeit (l. c.) aufgestellte Behauptung, daß die Mischkristallreihe bei 40 MgO + 60 ZrO_2 ihr Ende erreicht, findet somit eine ausgezeichnete experimentelle Bestätigung. Die eutektische Gerade erstreckt sich von 40 Mol-% MgO bis 100 Mol-% MgO kontinuierlich, da keine Mischkristalle, die ZrO_2 in das MgO-Gitter einbauen lassen, röntgenographisch zu erkennen waren. In der Fig. 5 sind die durch das Experiment festgestellten Grenzen durch ausgezogene Linien gekennzeichnet. Die durch den Modifikationswechsel bedingten Abgrenzungen in der Nähe des Schmelzpunktes des reinen ZrO_2 sind nur mutmaßlich angedeutet und punktiert gezeichnet.

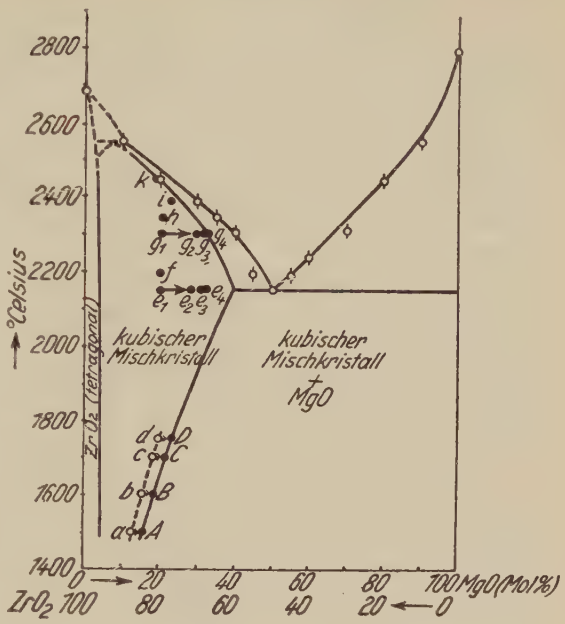

Fig. 5. Zustandsdiagramm ZrO_2–MgO

Anmerkung über das Verdampfen von MgO.

Um der Vollständigkeit halber festzustellen, ob bei 1750° C, der höchsten für unsere Sinterversuche in Frage kommenden Temperatur, nach einer gewissen Sinterzeit mit einer Verdampfung von MgO zu rechnen ist, haben wir an einer Mischung 30 MgO + 70 ZrO_2 Versuche derart durchgeführt, daß von einer Anzahl Proben dieser Zusammensetzung nach einer Sinterzeit von einer Stunde und erfolgtem Abkühlen eine Probe entfernt wurde, darauf die übrigen wieder eine Stunde weitergesintert, abgekühlt und von diesen wiederum eine herausgenommen wurde usw., bis zu einer Maximalsinterzeit von 6 Stunden.

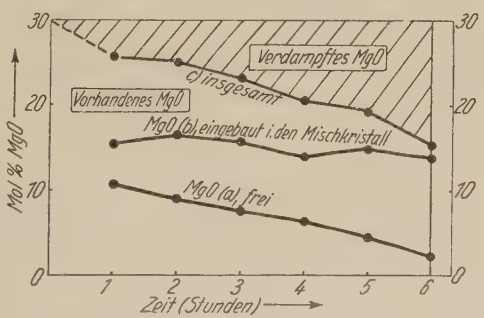

Fig. 6. Feststellung der Verdampfung von MgO (30 Mol-% MgO + 70 % ZrO_2 bei 1750° C)

Aus den Analysen konnte festgestellt werden, daß der Prozentgehalt an ZrO_2 gegenüber dem eingewogenen von 87,7 Gew.-% bzw. 70,0 Mol-% dauernd anstieg, und derjenige des MgO entsprechend abfiel. Da bekannt ist, daß ZrO_2 allein bei dieser Temperatur noch nicht merklich verdampft, konnte durch einen entsprechenden Ansatz (ZrO_2 bezogen auf die vor der Sinterung ursprünglich vorhandene Menge) der sich ergebende Fehlbetrag auf das verdampfte MgO bezogen werden.

Fig. 6 bringt nun die auf 70 Mol-% bezogenen Analysenresultate. Der Anteil des in das Gitter eingegangenen MgO (b) ist ebenso, wie derjenige des freien MgO (a) in besonderen Kurven herausgezogen. Wie zu erwarten ist, verdampft dasjenige MgO in der Hauptsache, das nicht in das Gitter des Mischkristalls eingegangen ist.

V. Röntgenographisch-theoretische Diskussion

Die Intensitätsunterschiede innerhalb der auftretenden Interferenzen fordern ein Gitter vom kubisch flächenzentrierten Typus, und zwar ein solches ähnlich dem des Fluorits. Es müssen also acht Sauerstoffionen, als die dem Volumen nach größten Bausteine, das Gitter in seinen Dimensionen bestimmen.

Folgende Zusammensetzungen der Elementarzelle sind demnach möglich:

$2\,MgO + 3\,ZrO_2 = Mg_2Zr_3O_8$ mit 13 Einzelbausteinen
$4\,MgO + 2\,ZrO_2 = Mg_4Zr_2O_8$ „ 14 „
$6\,MgO + 1\,ZrO_2 = Mg_8ZrO_8$ „ 15 „ .

Das heißt, für 1 $Zr^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ müssen 2 $Mg^{\cdot\cdot}$ treten, um die Bruttosumme von 8/O aufrecht zu erhalten.

Die beiden letzteren Möglichkeiten kommen wegen der erhaltenen Gitterkonstanten, auf Grund des Vergleichs der Ionenradien, wegen der Zahl der Einzelbausteine und der Raumerfüllung durch die Kationen in der Elementarzelle nicht in Frage. Es bleibt nur die Möglichkeit, $2\,MgO + 3\,ZrO_2$ anzusetzen, wobei die Gitterschwerpunkte folgendermaßen anzuordnen sind: Die Mg-Ionen besetzen die Ecken und die Mitte eines Würfels. Die O-Ionen bilden einen besonderen Würfel mit der halben Gitterperiode, das heißt, sie zentrieren die Teilwürfel von $^1/_8$ des Gesamtvolumens des Elementarwürfels. Die Zr-Ionen bilden die Flächenmitten des ursprünglichen Würfels.

Für den Fall, daß 1 Ion von 8 anderen Ionen umgeben sein soll (Fluorittypus) stellt V. M. Goldschmidt[1]) die Forderung auf, daß das Verhältnis der Ionenradien nicht kleiner als 0,73 sein darf. Betrachtet man im vorliegenden Falle das Verhältnis $\frac{R_{Zr}}{R_O} = \frac{0{,}93}{1{,}27} = 0{,}73$,

[1]) V. M. Goldschmidt, Geochemische Verteilungsgesetze. VIII.

so sieht man, daß die Forderung völlig erfüllt wird. Jedoch beim Verhältnis $\frac{R_{Mg}}{R_O} = \frac{0{,}78}{1{,}27} = 0{,}62$ wird dieser Zahlenwert bedeutend unterschritten. Daß das Gitter trotzdem erhalten bleibt, folgt daraus, daß die Zr-Ionen allein den O-Ionen den nötigen Halt geben.

Man kann bei der „Verbindung" bzw. dem gesättigten Mischkristall $Mg_2Zr_3O_8$ nur von einem CaF_2 ähnlichen Typus sprechen. Auf die zu erwartenden Überstrukturlinien haben Ruff und Ebert (l. c.) bereits hingewiesen und festgestellt, daß diese der Beobachtung nicht zugänglich sind.

Ein Unterschied der Intensitäten innerhalb der auftretenden Interferenzen zwischen dem „Grenzgemisch" 4 Mol-% MgO + 96 Mol-% ZrO_2 und dem Gemisch, das ein Maximum an eingebautem MgO enthielt, wurde nicht beobachtet. Die gegen MgO als Standardsubstanz ($a = 4{,}208$ Å) abgeglichene Gitterkonstante von $Mg_2Zr_3O_8$ errechnete sich zu 5,054 Å, gegenüber einem Wert von 5,077 Å, den wir früher angaben.

Der von uns bei ungefähr 1000° C seinerzeit gefundene reversible Modifikationswechsel (l. c.) des reinen ZrO_2 von monokliner Symmetrie in tetragonale, ist durch die Zwangslagen des Sauerstoffs infolge Platzmangels (4 . 1,32 Å = 5,28 Å) zu erklären. Mit steigender Temperatur findet eine Aufrichtung des Gitters in eine tetragonale Symmetrie statt, die jedoch bei sinkender Temperatur ohne den Einbau eines polarisierenden Bausteins nicht erhalten bleiben kann. Betrachtet man den Einbau von zwei Mg-Ionen in das ZrO_2-Gitter, so wird ersichtlich, daß das erste Mg-Ion, welches die Ecken des Würfels besetzt, die polarisierende Wirkung von Zr nur zum Teil ersetzt, und das zweite raumzentrierte der Polarisationsrichtung des ersten Mg- und der Zr-Ionen entgegengesetzt wirkt. Durch diese Kontrapolarisation ist die Bildung eines Gitters höherer Symmetrie, nämlich die des kubischen gesättigten Mischkristalls zu erklären. Die Annahme, daß das kontrapolarisierend wirkende Mg-Ion mit einem Sauerstoffion unter Bildung von MgO zusammentreten kann, wird durch die Tatsache bestärkt, daß der Mischkristall bei hohen Temperaturen und langer Brenndauer unter Verdampfen von MgO teilweise wieder zerfällt. Hinsichtlich einer Weitung des Gitters, wie sie im System CaO-ZrO_2 (l. c.) eintritt, ist der Einbau des Mg-Ions ohne Einfluß, da $Mg^{\cdot\cdot}$ kleiner ist als $Zr^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$.

Als Minimalmenge des eine völlige Umwandlung in das kubische Gitter bewirkenden MgO fanden Ruff und Ebert bei 1700° C einen

Gehalt von ~ 4 Mol-%. In dem Gemisch $4\,MgO + 96\,ZrO_2$ sind aber zwei kubische Zellen $Mg_2Zr_3O_8$ (gestörte Zellen) und $22^1/_2$ Zellen zu je $4\,ZrO_2$ eines hypothetischen kubischen Zirkondioxyds (ungestörte Zellen) vorhanden. Geht man aus raumchemischen Gründen von der vierfachen Kantenlänge des tatsächlichen Elementarkörpers aus, so hat man $4^3 = 64$ Zellen, bei denen man sich die gestörten Zellen in einem dem flächenzentrierten Gitter analogen Würfel angeordnet denken kann. Um das ursprüngliche Verhältnis von zwei gestörten zu 22,5 ungestörten Zellen annähernd zu wahren, müssen dann 5 gestörte und 59 ungestörte oder 4 gestörte und 60 ungestörte Zellen vorliegen.

Es ist dann ohne weiteres ersichtlich, daß der Wirkungsbereich einer gestörten Zelle sich nur auf die ungestörten Zellen ihrer unmittelbaren Nachbarschaft erstreckt. Wird nicht darüber hinaus eine neue $Mg_2Zr_3O_8$-Zelle wirksam, so muß zwischen den beiden Wirkungsbereichen Zirkondioxyd monokliner Symmetrie vorhanden sein.

Aus dem Verhältnis von 60 ungestörten Zellen zu 4 gestörten errechnet sich das eine völlige Umwandlung in das kubische Gitter herbeiführende Grenzgemisch zu 3,1 Mol-% MgO + 96,9 Mol-% ZrO_2 bzw. bei 5 gestörten und 59 ungestörten Zellen zu 3,8 Mol-% MgO + 96,2 Mol-% ZrO_2, in genügender Übereinstimmung mit dem vorher erwähnten experimentell gefundenen Minimalwert.

Zusammenfassung

Auf Grund röntgenographischer und chemisch-analytischer Untersuchungen gesinterter und geschmolzener Proben wechselnder Zusammensetzung im System ZrO_2–MgO und unter Zuhilfenahme eines Schmelzdiagramms wird das Zustandsdiagramm des Systems ZrO_2–MgO (vgl. Fig. 5) aufgestellt.

Zur Entwicklung des Diagramms wird ein neues analytisch-röntgenographisches Verfahren zur zuverlässigen Verwertung von Rückstandsanalysen angewandt.

Die von v. Wartenberg angenommene Verbindung $MgZrO_3$ im System ZrO_2–MgO ist nicht vorhanden, vielmehr bilden MgO und ZrO_2 eine Mischkristallreihe mit dem Endglied $2\,MgO + 3\,ZrO_2 = Mg_2Zr_3O_8$.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft danken wir für die Überlassung einer Ott-Selmayrröntgenröhre.

Lebenslauf

Als Sohn des verstorbenen Kaufmanns Hugo Cohn wurde ich am 25. März 1906 in Breslau geboren. Ab Ostern 1912 besuchte ich hintereinander das König-Wilhelms-Gymnasium und das Johannes-Gymnasium in Breslau. Letzteres verließ ich Ostern 1924 mit dem Zeugnis der Reife. Darauf widmete ich mich an den Technischen Hochschulen zu München und Breslau dem Studium der Chemie. Im Mai 1931 legte ich an der Technischen Hochschule zu Breslau die Diplom-Hauptprüfung mit dem Ergebnis „Gut“ ab. Seit dieser Zeit bin ich im Röntgenlaboratorium des anorganisch-chemischen Institutes der Technischen Hochschule Breslau mit der Ausführung der vorliegenden Arbeit beschäftigt gewesen.